

Title	デリス根の有効成分定量に関する研究(第3報). 定量法の比較及び新定量法に就て
Author(s)	武居, 三吉; 宮島, 式郎
Citation	化学研究所講演集 (1941), 12: 91-100
Issue Date	1941-12-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/73711
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

デリス根の有効成分定量に関する研究(第3報)

定量法の比較及び新定量法に就て

武 居 研 究 室

農學博士 武 居 三 吉
宮 島 式 郎

デリス根の有効成分定量法に關しては歐米の學者も種々の方法を研究提唱して居るが、其の内の一部を除いては何れも單にデリス根の“全抽出物”及び其の中の“結晶 Rotenon”の定量法の研究のみに終始してゐる。其の理由はデリス根中の有効成分の主體の一半を成すものは結晶 Rotenon であり、且つ其の定量は簡單であるからである。従つて、之等の定量法の主要な點は次の三つに分け得る。即ち、

- (1) デリス根中から成分の抽出法(“全抽出物”の定量)
- (2) “全抽出物”中から“結晶 Rotenon”の分離法(“結晶 Rotenon”の定量)
- (3) 分離した Rotenon の純度決定法

である。

之等の方法を概説すれば、抽出法は何れも有機溶劑、例へばエーテル、^(1,2,3,20,48)クロロホルム、^(4,7,8,9,10,12,13,14,16,18,19,52)四鹽化炭素^(4,12,13,15,16,51,52)ベンゾール、^(4,13,48)二鹽化エチレン、^(4,13,16)三鹽化エチレン、^(6,12,13)醋酸エチール^(12,13,21,48)或はトルオール⁽¹¹⁾等を以て室溫^{7,8,9,10,12,13,14,18)}又は加熱狀態^(1,2,3,4,6,15,20,21,52)に於て出来る丈け良く抽出する。之等の溶劑は勿論抽出力に大小の差異はあるが、充分抽出すれば“全抽出物”の量は何れの溶劑に依るも等しいのである。然しアセトン^{4,5,17)}や酒精等の様な水と混合する溶劑を用ひた場合には、水溶性物質も亦抽出される爲に、再處理しなければ過多で正しく無い。斯くして得た抽出物から溶劑を蒸發し去つて乾とし、“全抽出物”の量を知るのである。

次に、上記“全抽出物”から“結晶 Rotenon”を分離するには、此のエーテル溶液から直接に遊離 Rotenon を結晶させる方法と四鹽化炭素溶液から Rotenon —四鹽化炭素^(4,6,7,8,9,12,13,14,15,19,21,48)として結晶させる方法との2法がある。其の中、後者に依る方が收量が多い。

斯くして得た Rotenon 或は Rotenon—四鹽化炭素の純度を決定する方法としてはエーテル

から分離した遊離 Rotenon は融點法に依つて決定し得られるけれ共、Rotenon—四鹽化炭素の場合には次の諸方法が研究提唱されてゐる。即ち、

(a) 酒精に依つて脱四鹽化炭素を行つて遊離 Rotenon を得る方法^(6,13,15,19,20,21)

(b) 旋光度を測定する方法^(6,12,20,21,28,52)

(c) 鹽素の含有量を測定する方法⁽⁶⁾

(d) メトキシル基を定量する方法⁽⁶⁾

(e) Rotenon 二鹽化醋酸として其の酸基をアルカリで滴定する方法^(4,20)

等であるが、(a)の方法が最も多く採用されて居り、而も直接法であつて最も信頼し得る結果を與へるものと思はれる。但し、クロロホルム(沸點 61°)、四鹽化炭素(沸點 77°)、二鹽化エチレン(沸點 60°)及び三鹽化エチレン(沸點 87°)等の様な比較的高沸點を有し且つ其の鹽素含有量の高い溶劑は Rotenon の分解を起す爲に加熱抽出したものから得られる Rotenon は常に低い値を與へる。

其他上記の“全抽出物”に對して直接旋光度を測定する方法^(4,48,50)、メトキシル基を測定する方法⁽¹⁾或は酸化して現はれる呈色反應に依る方法^(5,16,17,18,26,51)等を提唱されてゐるが、是等は何れも未だ實用の域に達してゐない。Rotenon の呈色反應に關する研究^(17,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31)も澤山あるが、何れも各種酸化劑で酸化して生ずる種々の色の濃度を比較して定量せんとするものであつて、此の種比色法は寧ろ檢體中に“Rotenon 及びこれに近似の物質”^{*}の存否を檢定する定性法として利用價值がある。

“全抽出物”中から Rotenon を分離した残りの“非結晶性物質 (Rotenon 樹脂或はデリス樹脂)”中にも多量の有效成分が存在し、Rotenon に殆んど等しい殺蟲力を示すのであつて、此の“非結晶性物質”中の有效成分を定量しなければならない。

之に關する研究^(6,20,32,36,47,49,51,55)もあるが、何れも極めて不完全なものである。上述の全抽出物に對して直接旋光度の測定、^(4,48,50)メトキシル基の測定⁽¹⁾或は呈色反應を見る方法^(5,16-17,18,26,51)等は此の目的に副ふ様に考へられるが、純粹の Rotenon の場合には良いが多量の樹脂を混在してゐる實際の場合には適用困難である。而も、Rotenon と Deguelin とは何れの場合にも殆んど同型の化學反應を呈するから、之等の方法で假令完全に定量し得たとしても Rotenon と Deguelin との含量を知り得るに過ぎない。除蟲菊の Pyrethrin-I と -II との場合の様に其れ等の毒力の差の小さいものは其の含量を知るだけで大した不都合は無いが、Rotenon と Deguelin

* 此の種の物に近年“Rotenoid”と言ふ總稱名が用ひられてゐる。

の場合には其の毒力の差は相當に大^(41,42)であつて従つて此の各々を分離定量しなければデリス根の利用上からは完全定量法とは言へない。此の點に關して歐米の學者等^(28,33)は余等の第1報⁽³⁶⁾の方法を以て標準法として多くのデリス根に就て精しい研究をしてゐる。又余等の第1報の方法を改變した方法^(38,48)も提唱されてゐるが、何れも根本的の改變では無く、極めて瑣細な點に改變を加へたものに過ぎない。そして余等の方法で定量した有効成分の量と生物試験の結果とは大體満足すべき程度に一致する事が認められてゐる。^(33,40)

我國では數年前に余等は第1報⁽³⁶⁾でデリス根の有効成分の定量法を報告して置いたが、最近になつて輸入農藥統制組合が別に新しい分析法を定めたのである。之は米國の Jones & Graham 氏法⁽¹⁰⁾に依つたもので、“全エーテル抽出物”と“結晶 Rotenon” 丈けの定量分析法を規定して“非結晶性物質”中の有効成分の分析には觸れてゐない。此の點、余等の第1報⁽³⁶⁾に報告した方法は完全な定量法であつて、此の方法以外には今日も尙ほ別な方法は發表されてゐない。然し乍ら、“全抽出物”と“結晶 Rotenon”と丈けを定量する事は極めて簡單である爲に此の兩者のみを定量してデリス根の品質を評價して居る現状である。

斯くの如く同一物資に對して千差の理論が議せられ、萬別の分析法が提出されて來たことはデリスの科學の進歩發達であつて誠に慶賀に堪へないが、一方實際問題を取扱ふ側に立つ者には學者の名論卓説も結局迷論に落ちた感が深く、寧ろ早く定説を求める次第である。要するに、此の種定量分析の實際問題としては、何れの方法でも一定の方法を關係者間で協定して全部の者が其の方法に準據して分析を行ひ、品質を評價する事にすれば實際上の不都合は起るものでは無い。只此の場合出来る丈け簡便な方法が望ましい。

茲に於て余等是我國で發表された兩法、即ち第1報⁽³⁶⁾に報告した余等の方法と輸入農藥統制組合^{**}で規定した方法⁽³⁷⁾とに依つて“エーテル抽出物”と“結晶 Rotenon”とに就いて比較定量した結果を検討し、併せて此の兩物質丈けの定量には更に實用上便利で理論的にも妥當だと思はれる新分析法を提唱して識者の批判を仰ぐと共に我國のデリス栽培及び加工兩業者の利用に供し度いと思ふ次第である。

實 驗

試料の調製：乾燥デリス根を金鎚で叩き碎いて更に1cm位の長さに切つたものを粉碎機で粉碎し微粉にする。

** 昭和15年10月改組されて農藥共販株式會社となつてゐる。

分析法は重複するが、此の場合必要な事であるから、其の概要を述べる事にする。

1. 第1法：第1報で報告した方法⁽³⁶⁾

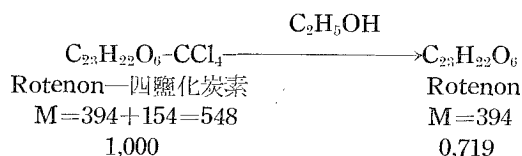
A. “全エーテル抽出物”の定量：試料20~50g を濾紙筒に採り、ソツクスレー装置で普通にエーテル抽出を行ふ。抽出時間は10時間で殆んど完了するのであるが、本研究では念のために50時間行つた。多くの試料は抽出中受器中に Rotenon の晶出を見る。此のエーテル抽出物から静かにエーテルを蒸溜し去り、70~80° に加熱したものを鹽化石灰上で真空乾燥して秤量する。此の操作を繰返して恒量とし、“全エーテル抽出物”の量を知る。

B. “結晶 Rotenon”の定量：上記の“全エーテル抽出物”に其の重量の3倍量のエーテルを加へ、Rotenon の塊は細かく碎いて樹脂狀物を完全に溶解し去り、氷室中に十數時間放置して Rotenon の晶出を促して後氷冷し乍ら濾別する。濾別方法は第1報では常壓濾別法を採用したが、今回は目皿を附した小形の漏斗で減壓濾別した。結晶は氷冷したエーテル10~15cc で濾液が色を失ふ迄洗滌して後乾燥秤量して“結晶 Rotenon”の量を知る。

2. 第2法：輸入農藥統制組合で規定した方法⁽³⁷⁾

A. “エーテル抽出物”の定量：デリス根粉末5gを濾紙筒に秤量してソツクスレーのエーテル抽出装置で48時間抽出し、抽出液を濃縮し、105° で乾燥恒量とし、“エーテル抽出物”の量を知る。

B. “結晶 Rotenon”の定量：此の方法に依る“結晶 Rotenon”定量の理論は、先づデリス根粉末をクロロホルムで抽出して Rotenon, Deguelin 及び樹脂等の混合物を得、これを温かい四鹽化炭素に溶解して冷却すると Rotenon の1分子と四鹽化炭素の1分子とが結合して“Rotenon—四鹽化炭素”の結晶が析出して来る。これを捕集して其の一定量に酒精を加へると“Rotenon—四鹽化炭素”の結晶は四鹽化炭素を放つて遊離の Rotenon に戻ると言ふ性質を利用したものである。



試藥として水及び酸を含有しない純粹なクロロホルム、四鹽化炭素及び Rotenon 飽和四鹽化炭素(四鹽化炭素に Rotenon の過剰を加へ、加熱溶解後氷槽中に入れ、1夜 0° に保ち、使用直前濾過するか又は純 Rotenon 0.27gを四鹽化炭素 100cc に溶解し、使用に際し冷却する)とを必要とする。

定量操作はデリス根微粉30gを500ccの瓶に入れ、一定室温($X^{\circ}\text{C}$)に於てクロロホルム 300ccを加へ振盪機にかけて4時間以上振盪した後、少く共1時間冷蔵室に入れて充分冷却後、蒸發を防ぎ乍ら襷附濾紙で急速に自然濾過を行ひ、濾液の溫度を $X^{\circ}\text{C}$ ならしめ、此の中から200ccを三角瓶に採り、25cc迄濃縮し、之を四鹽化炭素を以て小瓶に移し代へ、空氣を通じ乍ら蒸發乾固する。此の際蒸發を促進する爲に加熱減壓にする。更に四鹽化炭素10~15ccを加へ、上述の方法と同様の操作で溶劑を除去し、此の操作を更に1~2回反覆して抽出物中から完全にクロロホルムを除去する。

斯くして得た抽出物に正確に四鹽化炭素 25cc を加へ、加熱溶解せしめ、氷中で數分間冷却する。此の際若し必要あらば四鹽化炭素から晶出せしめた *Rotenon* の少量を接種し、密栓して結晶が正に出現し始めるまで軽く動搖を與へる。若し結晶の析出少き時は最後の秤量に際して純 *Rotenon* が少く共1gになる様、純 *Rotenon* の一定量を正確に追補し、加溫溶解し、再び結晶させる。同時に *Rotenon* 飽和四鹽化炭素を調製し、共に氷槽中に 0° に1夜保ち、後豫め秤量した濾過器に集め、母液を除去するために充分冷却した *Rotenon* 飽和四鹽化炭素 10~12cc を用ひ減壓吸引して洗滌を完了する。濾過器は減壓吸引5分の後 40° で乾燥して恒量とする。此の操作に約一時間を要する。斯くして得た量は“四鹽化炭素可溶粗 *Rotenon*”の量である。

次に、濾過器の内容を採り、良く混和して其の内1gを小三角瓶に秤量し、豫め室温($Y^{\circ}\text{C}$)で *Rotenon* を飽和させた酒精10ccを加へ、數分間振り動かし、密栓して $Y^{\circ}\text{C}$ に於て少く共4時間或は1晝夜放置する。而して濾過器に濾別し、 $Y^{\circ}\text{C}$ に於て *Rotenon* 飽和酒精 10cc を用ひて減壓吸引に依つて洗滌する。3~5分間吸引した後 105° で乾燥恒量とする。

斯くして得た量を、先に得た“四鹽化炭素可溶粗 *Rotenon*.”の量に乘じた積に 0.07gを加へる。此の0.07gは *Rotenon* 晶出に際して使用した四鹽化炭素 25cc に溶解した *Rotenon* に對する補正量である。若し先に *Rotenon* を追補した場合には上記の量から之れを差引く。補正した量は供試料20gに相當する抽出液中に含有された純 *Rotenon* の量にして、之を5倍して“結晶 *Rotenon*”の%を得る。

是等兩方法に依つて余等の研究室で各種のデリス根に就いて比較定量した結果を表示すると第1表の様になる。

第 1 表

試 料 番 號	“全エーテル抽出物”	“結晶 Rotenon”		第2法
		第 1 法	第 2 法	第1法
1	5.60%	1.35%	1.79%	1.33
2	8.95	2.75	3.54	1.29
3	10.00	3.40	4.20	1.24
4	12.20	3.90	5.10	1.31
5	14.35	5.35	5.95	1.11
6	15.05	3.70	4.54	1.23
7	15.10	3.95	4.66	1.18
8	15.90	5.62	6.18	1.10
9	17.70	6.10	6.65	1.09
10	19.10	6.65	8.16	1.23
11	19.80	6.05	6.62	1.09
12	22.10	2.40	2.83	1.18
13	22.40	7.60	7.90	1.04
14	23.15	8.40	8.74	1.04
15	36.45	11.20	12.37	1.10

此の表で見ると、第2法は第1法に比して最低4%から最高30%位迄の範圍に於て“結晶 Rotenon”の量が高いが、これは第2法に於ては上述の様に Rotenon を飽和した四鹽化炭素や酒精を用ひたり、又最後に補正量を加算したりする事から當然の結果であつて、かゝる工作を加へた場合には高い値必ずしも正しいとは言ひ難い。然も、第2法は操作上に相當細かい點が規定されてゐて少しく理論に捕はれ過ぎてゐる感がある。従つて、此の廻りに實施することは事實上繁雜に過ぎる嫌がある。此の點第1法は簡單で然も實用的な方法と言ひ得よう。第1報で報告した余等の方法(上記第1法)では“結晶 Rotenon”の値が小であつても結局“非結晶性物質”中の有效成分をも全部に上する方法であるから差支無い。

然し乍ら、“全抽出物”と“結晶 Rotenon”の量のみ知りたい場合には色々の補正等を加へさへしなければ、高ければ高い程正しいのであるから、此の點に留意して研究した結果第2法を改めて下記の第3法に依つて分析するのが簡單で然も満足すべき良結果を得る事を知つた。

3. 第3法：新提案の方法

A “全抽出物”の定量法：デリス根粉末 30.0g を細口試薬瓶 (500cc容) に採り、クロロホルム 300.0cc を加へて密栓して振盪器で5時間振盪する。次に、蒸發を防ぐためにペトリ皿の蓋を用意した漏斗で壁附濾紙で速かに濾別し、濾液から 200.0cc を三角瓶に採り、クロロホルムを蒸發回收し、殘留物を 70~80° に加熱して鹽化石灰上で眞空乾燥器中で恒量としたものを5倍して“全抽出物”の%を知る。此の場合デリス根抽出物の爲に幾分クロロホルムの容積

を増加する事、其の時の室温に依つてクロロホルムの容積に差異を生ずる事及び濾過に際してクロロホルムが蒸發する事等が考へられるが、注意して行へば之等に基づく誤差は極めて小である。

B. “結晶 Rotenon” の定量：A で得た“全抽出物”に其の重量の5倍量の局方四鹽化炭素を加へ、加温溶解して後氷室中に1夜放置して Rotenon—四鹽化炭素の結晶を晶出させる。結晶は氷冷し乍ら目皿を附した小漏斗内に減壓吸引して捕集し、三角瓶は内面に附着した結晶や樹脂を洗ひ取る爲に出来るだけ少量の氷冷した四鹽化炭素で洗ひ、漏斗内に流し込む。斯くして得た結晶は室温で真空乾燥して秤量し、“粗 Rotenon—四鹽化炭素”の量を知る。次に、此の“粗 Rotenon—四鹽化炭素”を乳鉢で良く混合粉碎したもの 1.00g を小三角瓶(15cc容)に採り、90%(容量)酒精 5.0cc を加へ、1~2分間沸騰せしめた後、氷中で十數時間冷却し、減壓濾別し、結晶は同じく冷却した90%酒精5ccで洗滌する。斯くして得た結晶を 100°に加熱乾燥するか、真空乾燥して恒量とし、此の値を前記“粗 Rotenon—四鹽化炭素”の量に乘じて“結晶 Rotenon”の總量を知る。此の場合若し“粗 Rotenon—四鹽化炭素”の量が 1 g に満たない場合には、これに比例して少量の酒精を用ひれば良い。斯くして得た Rotenon は無色で、融點は 160~163°で、殆んど純粹である。

此の方法によつて得た結果は試料 30.0g 中の $\frac{2}{3}$ 、即ち試料 20.0g に相當する數値であつて、5倍すれば%を得る。斯くして得た分析結果を表示すると第2表の様になる。尙ほ、本表は比較に便利のために第1表の數字の一部をも再び併記する。

第 2 表

試料	“全抽出物”		“結晶 Rotenon”		
	第1. 第2法	第3法(新法)	第 1 法	第 2、法	第3法(新法)
1	5.60%	5.65%	1.35%	1.79%	1.45%
2	8.95	8.98	2.75	3.54	3.15
3	10.00	10.50	3.40	4.20	3.81
4	12.20	12.20	3.90	5.10	4.70
5	14.35	15.10	5.35	5.95	5.60
6	15.05	15.25	3.70	4.54	4.15
7	15.10	15.25	3.95	4.66	4.30
8	15.90	16.17	5.62	6.18	5.75
9	17.70	19.65	6.10	6.65	6.23
10	19.10	19.30	6.65	8.16	7.70
11	19.80	20.00	6.05	6.62	6.20
12	22.10	22.65	2.40	2.83	2.50
13	22.40	22.45	7.60	7.90	7.46
14	23.15	23.70	8.40	8.74	8.30
15	36.45	36.50	11.20	12.37	12.00

本表を一見して判る様に、新法に依るのが“全抽出物”量も充分抽出されるために高い値が得られ、又“結晶 Rotenon”量も相當高く、且つ方法も簡單であつて實際的と思はれる。

更に“非結晶性物質”中の Rotenon や Deguelin を分別定量する必要がある場合には“全抽出物”から“粗 Rotenon—四鹽化炭素”を除いた四鹽化炭素の溶液と“結晶 Rotenon”を取つた酒精溶液とを合して（此の場合には“粗 Rotenon—四鹽化炭素”は全量を用ひなければならない）蒸發乾固して秤量し、此の中から一定量を採り、第1報で報告した“Dehydro 反應”と“iso-Dihydro 反應”を行へば良いのであるが、第2法で得た“非結晶性物質”に此の兩反應を行つても操作及び計算が煩雜になつて結果は正確ではない。

又近年デリス根中から新しい物質^(35,36,37,38,39,40)が分離され、この中の或る物は亦 Dehydro 反應を與へるから余等の Dehydro 反應は不正確であると言つてゐる學者もあるが、是等の含有量は極めて少量であつたり、或は全く含有されてゐない場合もあつて結局實際問題としては考慮する必要を認めない。

尚ほ、稀には“全抽出物”20%以上も含有してゐる試料で上記何れの方法に依るも“結晶 Rotenon”が得られない場合がある。斯かる場合には此の抽出物に對して余等が第1報で報告した“Dehydro”反應を適用すれば、此の中に溶解して含有されてゐる Rotenon と Deguelin との含量を簡単に定量する事が出来る。

要 約

1. 第2法は第1法に比して“結晶 Rotenon”の量は高いが、必ずしも正しいとは言ひ難い。
2. 單に“全抽出物”と“結晶 Rotenon”とを定量するのであれば此處に新しく提唱した第3法に依るのが良い。
3. “全有效成分量”を知るには余等が第1報で報告した方法（第1法）以外に良法は無い。此の事は歐米の學者も一様に認めて居る處である。
4. “全有效成分”を定量する場合の“全抽出物”と“結晶 Rotenon”との定量には第1法に依るも第3法に依るも何れでも良いが、第2法に依ると煩雜になり且つ結果は正確で無い。

本研究は文部省科學研究費及び農林省委託研究費に依つて行つたものであつて、茲に深く感謝の意を表する次第である。

文 獻

- (1) Tattersfield & Roach: Ann. Appl. Biol., 10 (1923) 1—17.

- (2) Georgi: Malayan Agr. J., **17** (1929), 361—63.
- (3) Roark; Soap, **7** (1931), No. 3, 97—101.
- (4) Jones: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5** (1933), 23—26.
- (5) —: „ „ „ „ „ „ , 75—76.
- (6) Cahn & Boam: J. Soc. Chem. Ind., **54** (1934), 37—42 T.
- (7) Beach: Soap, **12** (1936), No. 7, 109.
- (8) Graham: „ , **16** (1940), No. 2, 101.
- (9) Danckwortt & Budde: Deut. Tierarztl. Wochenschr., No. 43 (1933), 667.
- (10) Rowan: Chem. Weekblad, **32** (1935), 291—5.
- (11) Begtrup: Dansk Tids. Farm., **11** (1937), 6—12.
- (12) Seaber: J. Soc. Chem. Ind., **56** (1937), 168—73 T.
- (13) Jones & Graham: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10** (1938), 19—23.
- (14) Jones: „ „ „ „ „ „ , 684—85.
- (15) —: „ „ „ „ „ „ **9** (1937), 206—10.
- (16) Rogers & Calamari: „ „ „ „ „ **8** (1936), 135.
- (17) Gross & Smith: J. Assoc. Off. Agr. Chem., **17** (1934), 336.
- (18) Jones: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11** (1939) 429—31.
- (19) Jones & Graham: J. Assoc. off. Agr. Chem., **21** (1938), 148—51.
- (20) Meijer & Koolhaas: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **12** (1940), 205—9.
- (21) Worsley: J. Soc. Chem. Ind., **55** (1936), 349—57 T.
- (22) Geoffroy: Ann. Inst. colon. Marseille, **2** (1895), 1—86.
- (23) 石川: Japan Med. Lit., **1** (1916), pt. 2, 78.
- (24) Durham: Malay poisons & Charm Cures, 2nd Ed., P. 221, London, J. & A. Churchill (1923).
- (25) Pozzi-Escot: Rev. Ciencia. facultadcienc. biol. bis mat. univ. Maijor de. San Marcos (Peru). **38** (1936), No. 417, 21—5.
- (26) Goodhue: J. Assoc. Off. Agr. Chem., **19** (1936), 118—20.
- (27) Sillevoldt: Arch. Pharm., **237** (1899), 595—616.
- (28) Danckwortt, Budde & Baumgarten: Arch Pharm., **272**. (1934), 561—69.
- (29) Goudswaard & Timmers: Pharm. Weekblad, **74** (1937), 630—34.
- (30) Fischer & Nische: Mitt. Biol. Reichsanst. Land. u. Forstw., **50** (1935), 57—78.
- (31) Meyer: Rec. trav. Chim., **55** (1936), 954—58.
- (32) Goodhue & Haller: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11** (1939) 640—42.

- (33) Tattersfield & Martin: *Ann. Appl. Biol.*, **22** (1935), 578—605.
- (34) Martin & Tattersfield: „ „ „ „, **23** (1936), 880—898.
- (35) Tattersfield & Martin: „ „ „ „, 899—916.
- (36) 武居・宮島・正木: 農業及園藝, **10**(昭和10年), 1159—76; *Ber.*, 66 (1933), 1826—33.
- (37) 輸入農藥統制組合格品分析方法 (昭和14年)
- (38) Buckley: *J. Soc. Chem. Ind.*, **55** (1936), 285—89 T.
- (39) Harper; *Chemistry & Industry* **57** (1938), 1059.
- (40) 武居・多田: 應用昆蟲, 2 (昭和15年), 185—91.
- (41) Davidson: *J. Econ. Ent.*, **23** (1930), 2461.
- (42) 武居・宮島: 理研彙報, **12**(1933), 946—52.
- (43) Harper: *Chemistry & Industry*, **58** (1939), 292.
- (44) Boam & Chan: *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1818.
- (45) Harper: „ „ „ „, **1939**, 1099.
- (46) Haller & La Forge: *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 2415.
- (47) Cahn & Boam: *J. Soc. Chem. Ind.*, **54** (1935), 42—45 T.
- (48) Worsley: „ „ „ „, **56** (1937), 15—23 T.
- (49) Tattersfield & Martin: „ „ „ „, 77 T.
- (50) Worsley: „ „ „ „ „ „, 175—176 T.
- (51) Cahn, Phipers & Boam; „ „ „ „, **57** (1938), 200—209 T.
- (52) Seaber: „ „ „ „ „ „, 372 T.
- (53) Harper: *J. Chem. Soc.*, **1939**, 812—16.
- (54) — „ „ „ „, **1940**, 309—314.
- (55) — „ „ „ „ „ „, 1178—84.
- (56) Boam, Chan & Stuart: *J. Soc. Chem. Ind.*, **56** (1937), 91—96 T.